

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(11) DE 37 16 417 A1

(51) Int. Cl. 4:  
**C08L 43/04**

C 08 K 5/07  
C 08 J 3/24  
// (C08L 43/04, 37:00,  
33:14)(C08F 230/08,  
224:00, 220:32)

~~Europäisches Eigentum~~

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)  
15.05.86 JP P 111336/86 05.06.86 JP P 130525/86

(71) Anmelder:  
Kansai Paint Co., Ltd., Amagasaki, Hyogo, JP

(74) Vertreter:  
Dannenberg, G., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;  
Weinhold, P., Dipl.-Chem. Dr., 8000 München; Gudel,  
D., Dr.phil.; Schubert, S., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;  
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000  
München

(72) Erfinder:  
Isozaki, Osamu, Yokohama, Kanagawa, JP; Nakai,  
Noboru, Hiratsuka, Kanagawa, JP

*Isozaki BL IKL*

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

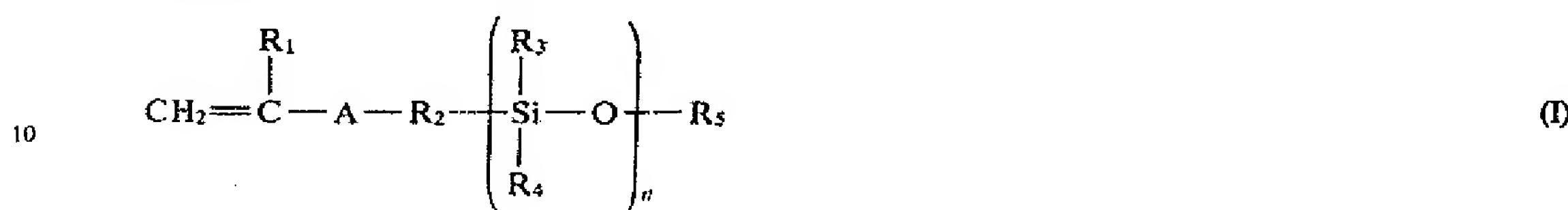
(54) Härtbare Zusammensetzung und Verfahren zur Aushärtung derselben

Die vorliegende Erfindung schafft eine härtbare Zusammensetzung, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie ein Copolymer, umfassend als monomere Komponenten ein oxiranhaltiges Vinylmonomer und ein spezifisches alkoxysilanhaltiges Vinylmonomer, und als vernetzendes Aushärtungsmittel mindestens eine Aluminiumchelatverbindung und/oder eine Zirkoniumchelatverbindung, die keine direkt mit dem Zirkonium kombinierte Hydroxy- oder Alkoxygruppe aufweist, umfaßt. Weiter schafft die vorliegende Erfindung ein Aushärtungsverfahren, bei welchem die genannte Zusammensetzung bei einer Temperatur bis zu 100°C in Anwesenheit von Wasser ausgehärtet wird.

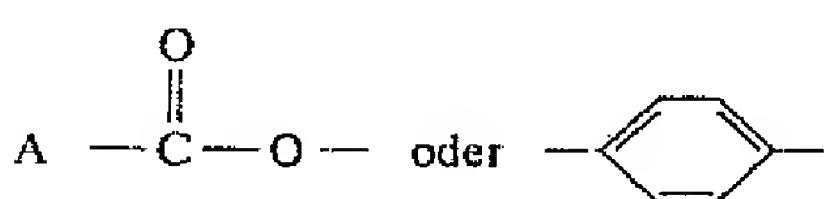
DE 37 16 417 A1

## Patentansprüche

1.- Eine härtbare Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Copolymer, umfassend als monomere Komponenten ein oxiranhaltiges Vinylmonomer und ein alkyoxysilanhaltiges Vinylmonomer, dargestellt durch die Formel



worin



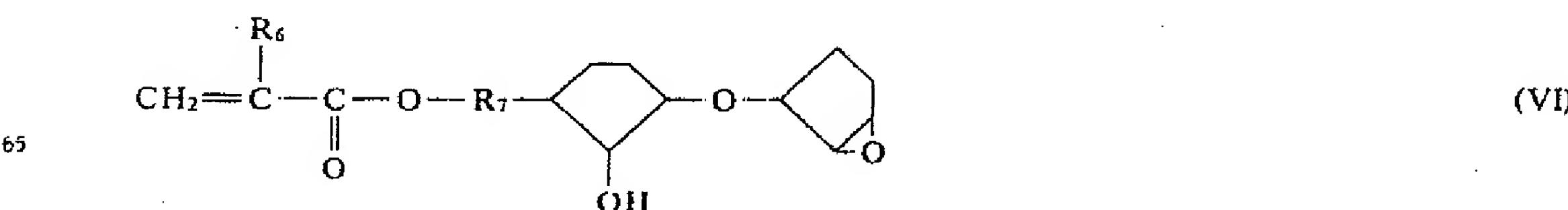
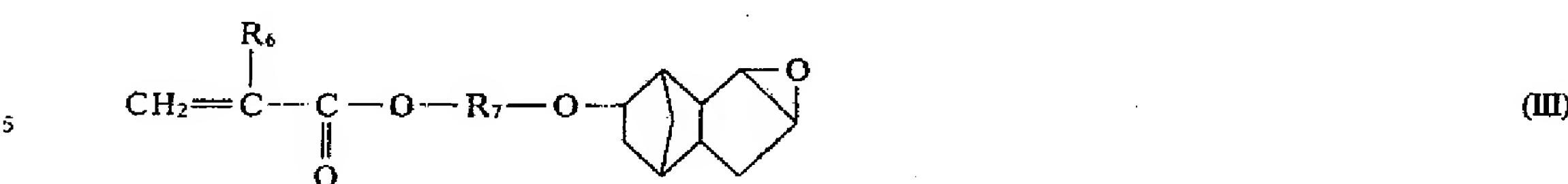
20 ist,  $\text{R}_1$  ein Wasserstoffatom oder Methyl ist,  $\text{R}_2$  eine zweiwertige aliphatische gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  gleich oder verschieden sind und jeweils Phenyl, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten,  $\text{R}_5$  Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist und  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist, und als vernetzendes Aushärtungsmittel mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Aluminiumchelatverbindungen und Zirkoniumchelatverbindungen, die kein direkt mit Zirkon verbundenes Hydroxyl und Alkoxy aufweisen, umfaßt.

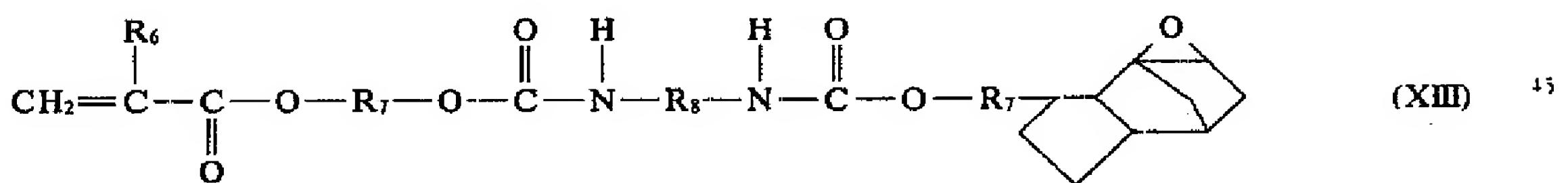
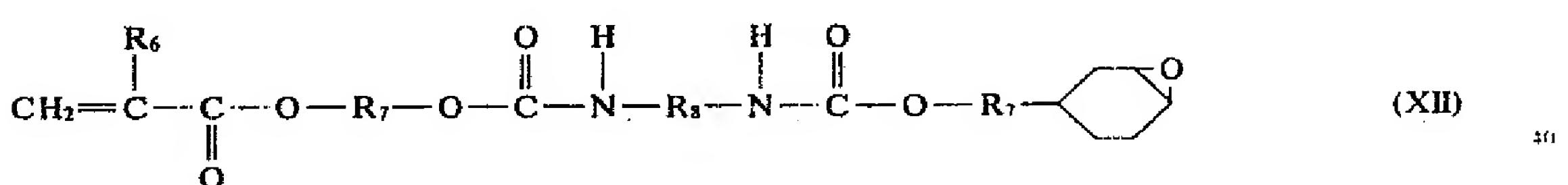
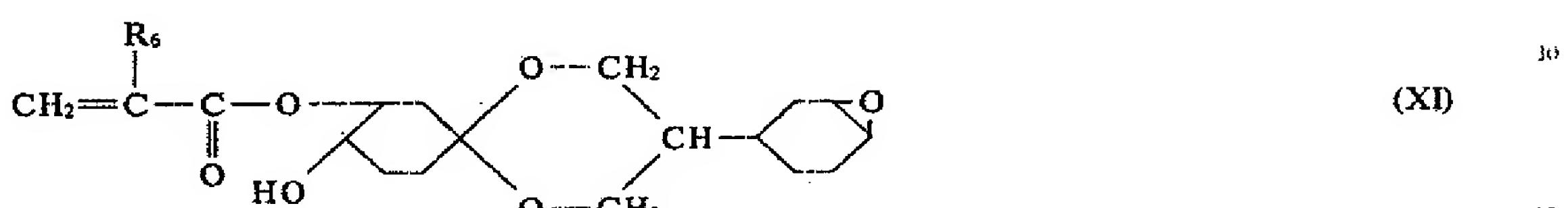
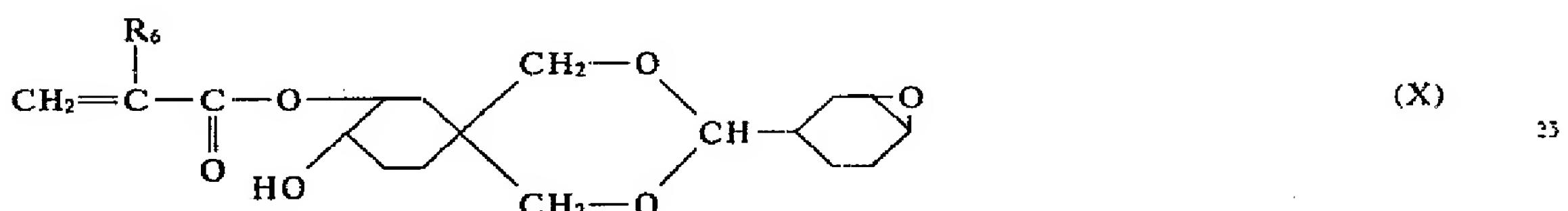
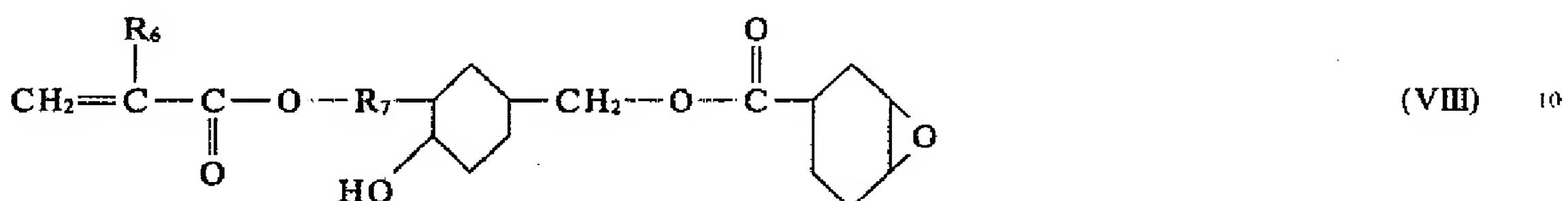
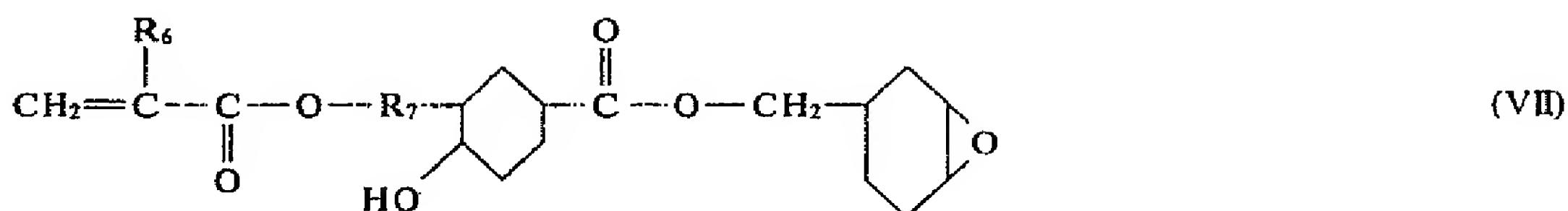
25 2 - Eine Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

30 3 - Eine Zusammensetzung nach einem oder beiden der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das oxiranhaltige Vinylmonomer ein alicyclisches oxiranhaltiges Vinylmonomer ist.

4 - Eine Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das alicyclische oxiranhaltige Vinylmonomer ein Acryl- oder Methacrylsäureester ist.

5 - Eine Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der alicyclische, Oxiran enthaltende Acryl- oder Methacrylsäureester eine der Verbindungen der folgenden Formeln (II) bis (XIII) ist





worin  $\text{R}_6$  ein Wasserstoffatom oder Methyl ist,  $\text{R}_7$  eine zweiwertige aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist und  $\text{R}_8$  eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist.

6.— Eine Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das alkoxy silanhaltige Vinylmonomer (Monomer A), dargestellt durch Formel (I), und das oxiranhaltige Vinylmonomer (Monomer B) im A : B-Gewichtsverhältnis von etwa 1 : 0,02 bis 10 000 anwesend sind.

7.— Eine Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das A : B-Gewichtsverhältnis etwa 1 : 0,1 bis 1000 beträgt.

8.— Eine Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das A : B-Gewichtsverhältnis etwa 1 : 0,25 bis 100 beträgt.

9.— Eine Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie etwa 0,01 bis etwa 30 Gew.-Teile des vernetzenden Aushärtungsmittels pro 100 Gew.-Teile des Copolymers umfaßt.

10.— Aushärtungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß die aushärtbare Zusammensetzung gemäß Definition in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 bei einer Temperatur bis zu 100°C in Anwesenheit von Wasser vernetzt wird.

11.— Produkt, ausgehärtet nach dem Aushärtungsverfahren gemäß Definition in Anspruch 10.

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue aushärtbare Zusammensetzungen und ein Verfahren zur Aushärtung derselben.

5 Es sind bereits Zusammensetzungen bekannt, die durch Mischen von Säure, Base, organometallischem Katalysator usw. mit einem alkoxy silanhaltigen Vinylpolymer hergestellt werden und die durch Vernetzen bei relativ niedriger Temperatur, d. h. bei Raumtemperatur bis 100°C, ausgehärtet werden können. So beschreibt z. B. die nicht geprüfte JAP Patentveröffentlichung SHO 60-67 553 eine Zusammensetzung, die ein ein Alkoxy silan enthaltendes Vinylpolymer, z. B. Methacryloxypropyltrimethoxysilan, und eine mit dem Polymer gemischte

10 Aluminiumchelatverbindung umfaßt.

Die herkömmliche Zusammensetzung hat jedoch Nachteile. Da die durch Hydrolyse des Alkoxy silans gebildete Silanol-Gruppe die einzige vernetzende funktionelle Gruppe ist, erfordert die Zusammensetzung große Wassermengen zur Aushärtung. Als Konsequenz verleihen große Mengen an Nebenprodukten, wie Alkohol, die aus der Hydrolyse stammen, dem ausgehärteten Produkt beeinträchtigte Eigenschaften. Wenn die Zusammensetzung weiterhin nur in Anwesenheit des Wassers in der Luft ausgehärtet wird, dann erfolgt die Aushärtung nur über die mit Luft in Berührung stehende Oberfläche, wobei das Innere fast unausgehärtet bleibt, so daß der Unterschied zwischen dem Aushärtungsgrad der Oberfläche und des Inneren für ein nach dem Aushärten geschrumpftes Produkt verantwortlich ist.

20 Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung einer neuen Zusammensetzung, die mit einer geringen Wassermenge vollständig ausgehärtet werden kann, und ein Verfahren zur Aushärtung der Zusammensetzung.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Schaffung einer neuen Zusammensetzung zur Bereitstellung eines Aushärtungsproduktes mit ausgezeichneten Eigenschaften und eines Verfahrens zur Aushärtung der Zusammensetzung.

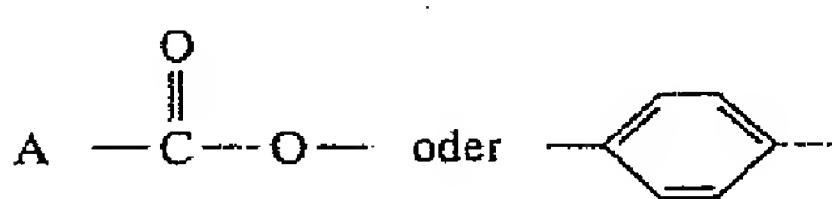
25 Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Schaffung einer neuen Zusammensetzung, die nur mit dem Wasser in der Luft aushärtbar ist, wobei ein verminderter Unterschied im Aushärtungsgrad zwischen Oberfläche und Innerem ohne Schrumpfung auftritt, und ein Verfahren zur Aushärtung der Zusammensetzung.

Diese und weitere Ziele werden aus der folgenden Beschreibung ersichtlich.

30 Die vorliegende Erfindung schafft eine aushärtbare Zusammensetzung, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie ein Copolymer, umfassend als monomere Komponenten ein oxiranhaltiges Vinylmonomer und ein alkoxy silanhaltiges Vinylmonomer, dargestellt durch die Formel



worin



45 ist, R<sub>1</sub> ein Wasserstoffatom oder Methyl ist, R<sub>2</sub> eine zweiwertige aliphatische gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> gleich oder verschieden sind und jeweils Phenyl, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, R<sub>5</sub> Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, und n eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist, und als vernetzendes Aushärtungsmittel mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Aluminiumchelatverbindungen und der Zirkoniumchelatverbindungen, die keine direkt mit Zirkon kombinierte Hydroxy- oder Alkoxygruppe aufweisen, umfaßt. Die Erfindung schafft auch ein Aushärtungsverfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Zusammensetzung bei einer Temperatur bis zu 100°C in Anwesenheit von Wasser ausgehärtet wird.

50 Erfnungsgemäß wurde eine intensive Forschung durchgeführt, um die in der oben genannten Veröffentlichung genannten Nachteile der üblichen Zusammensetzung zu überwinden, wobei folgendes gefunden wurde.

(1) Oxiran dient bei Einverleibung in das alkoxy silanhaltige Vinylpolymer auch, zusammen mit dem Silanol, als vernetzende funktionelle Gruppe, wodurch die obengenannte Zusammensetzung in Anwesenheit einer geringen Wassermenge völlig ausgehärtet werden kann.

55 (2) Die Zusammensetzung lieferte nach Aushärtung erheblich verminderde Mengen an Alkohol und ähnlichen Nebenprodukten, was ein ausgehärtetes Produkt mit ausgezeichneten Eigenschaften und fast frei von Beeinträchtigungen ergab.

(3) Wenn die Zusammensetzung nur in Anwesenheit des Wassers in der Luft ausgehärtet wird, unterliegt das Silanol in der mit der Luft in Berührung stehenden Oberfläche der Zusammensetzung einer Vernetzungsreaktion, die die Vernetzung des Oxirans im gesamten Inneren in einer Art Kettenreaktion einleitet, wodurch aufgrund des geringeren Unterschieds im Aushärtungsgrad zwischen Oberfläche und Innerem keine Schrumpfung auftritt.

# 37 16 417

Die vorliegende Erfindung wurde auf der Basis dieser neuen Feststellungen gemacht.

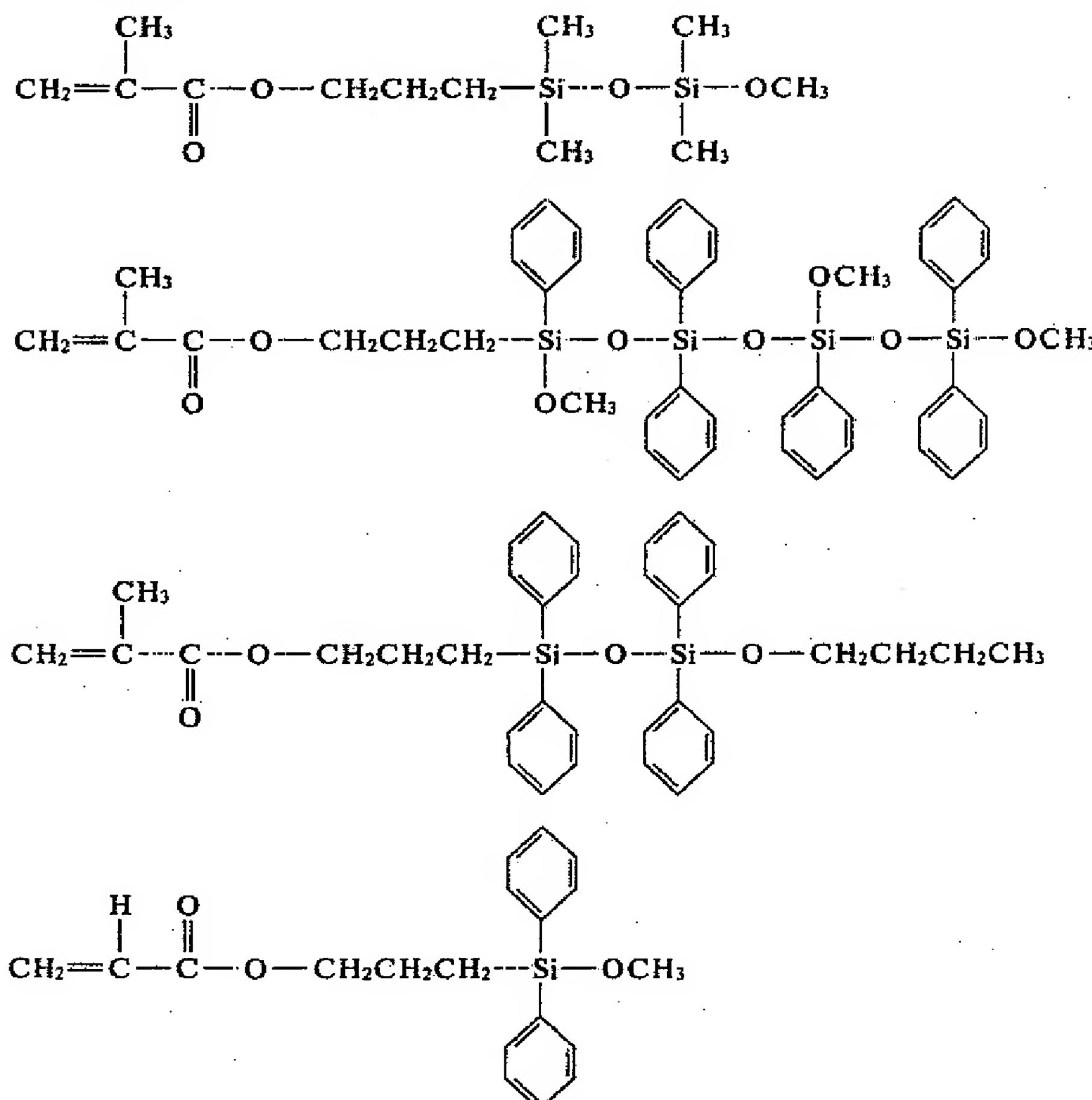
In der Formel (I) ist  $n$  vorzugsweise eine ganze Zahl von 1 bis 10.

Beispiele der durch  $R_2$  in Formel (I) dargestellten zweiwertigen aliphatischen gesättigten Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind gerad- oder verzweigtkettige Alkylengruppen, wie Methylen, Ethylen, Propylen, Tetramethylen, Ethylethylen, Pentamethylen, Hexamethylen usw. Beispiele der durch  $R_3$ ,  $R_4$  und  $R_5$  dargestellten Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind gerad- oder verzweigtkettige Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, n-Hexyl, Isohexyl usw. Beispiele der durch  $R_3$  und  $R_4$  dargestellten Alkoxygruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind gerad- oder verzweigtkettige Alkoxygruppen, wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, sek-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxyl, Isopentoxyl, n-Hexyloxy, Isohexyloxy usw. Wenn  $n$  in Formel (I) mindestens = 2 ist, können die Gruppen  $R_3$  gleich oder voneinander verschieden sein, und die Gruppen  $R_4$  können gleich oder voneinander verschieden sein.

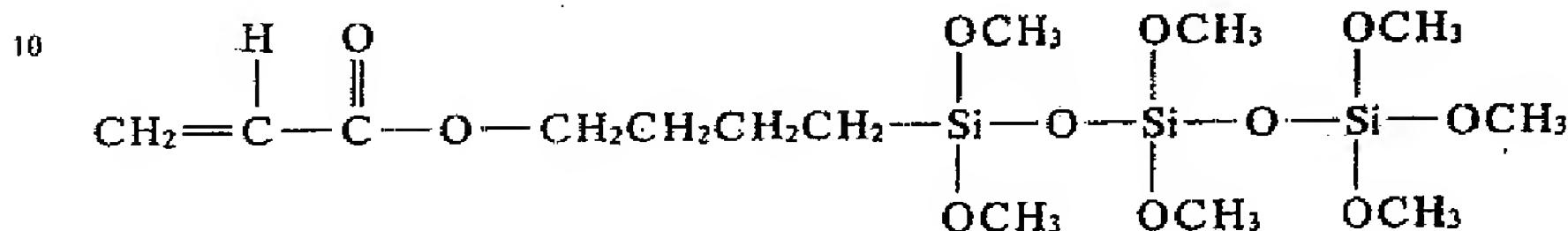
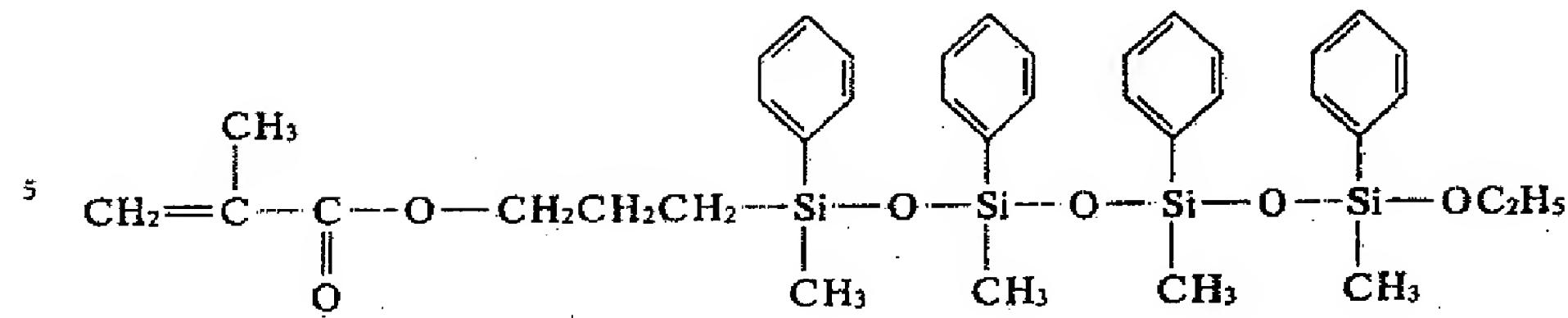
Beispiele von Verbindungen der Formel (I) worin



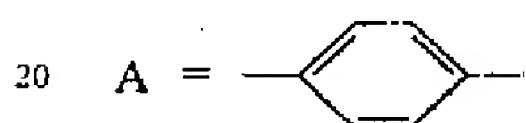
ist und die als eines der erfindungsgemäß zu verwendenden Monomeren geeignet sind, sind  $\gamma$ -(Meth)acryloxypropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -(Meth)acryloxypropyltriethoxysilan,  $\gamma$ -(Meth)acryloxypropyltripropoxysilan,  $\gamma$ -(Meth)acryloxypropylmethyldimethoxysilan,  $\gamma$ -(Meth)acryloxypropylmethyldiethoxysilan,  $\gamma$ -(Meth)acryloxypropylmethyldipropoxysilan,  $\gamma$ -(Meth)acryloxybutylphenyldimethoxysilan,  $\gamma$ -(Meth)acryloxybutylphenyldiethoxysilan,  $\gamma$ -(Meth)acryloxybutylphenyldipropoxysilan,  $\gamma$ -(Meth)acryloxypropyldimethylmethoxysilan,  $\gamma$ -(Meth)acryloxypropyldimethylethoxysilan,  $\gamma$ -(Meth)acryloxypropylphenylmethylmethoxysilan,  $\gamma$ -(Meth)acryloxypropylphenylmethylethoxysilan,



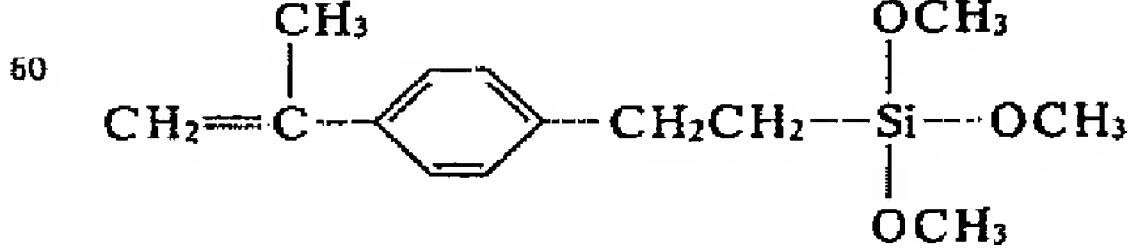
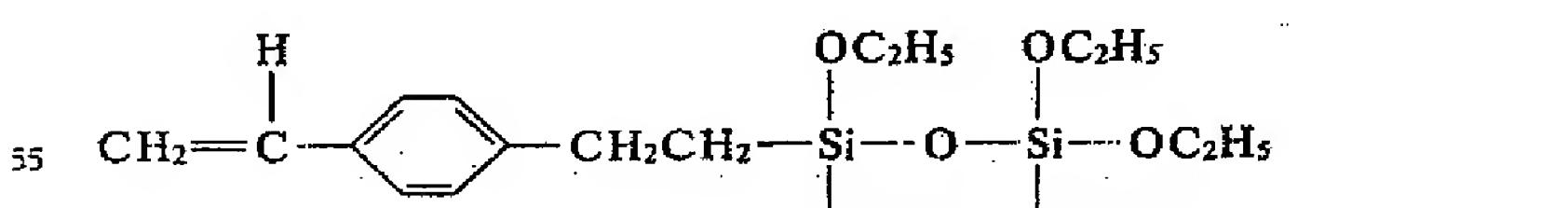
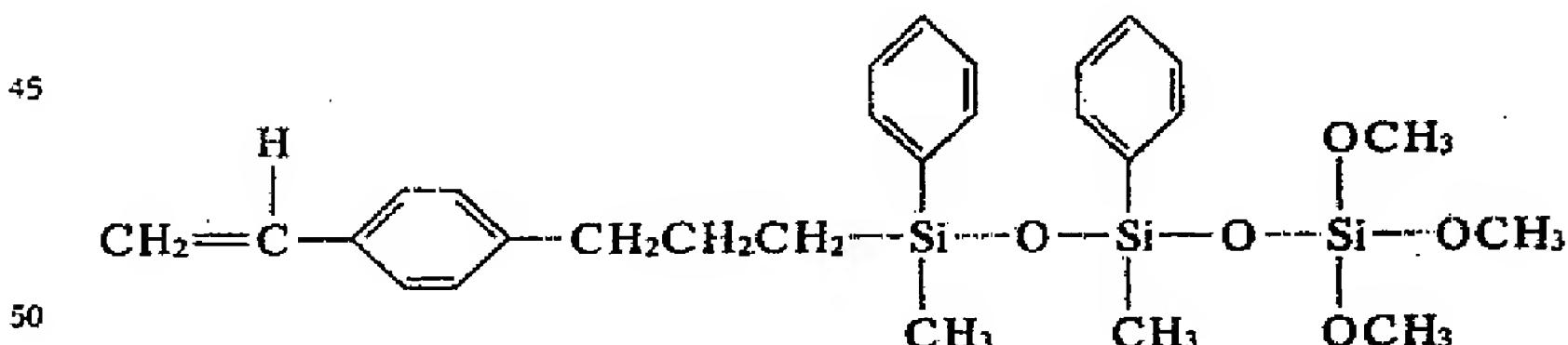
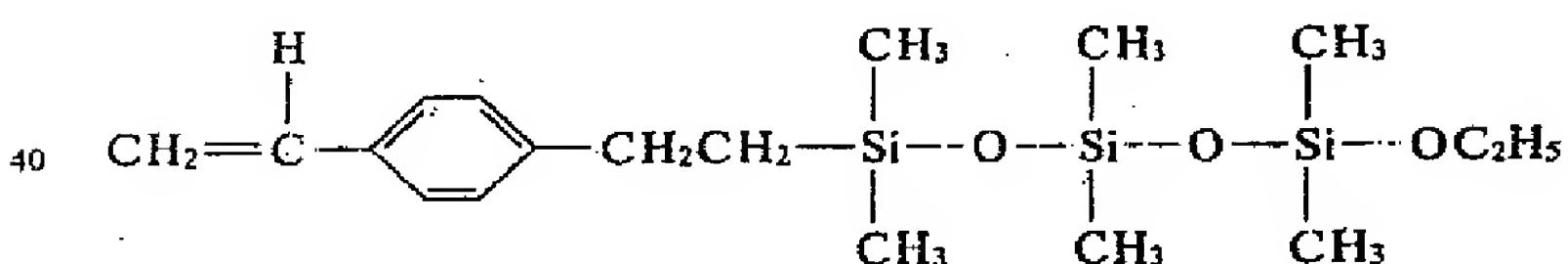
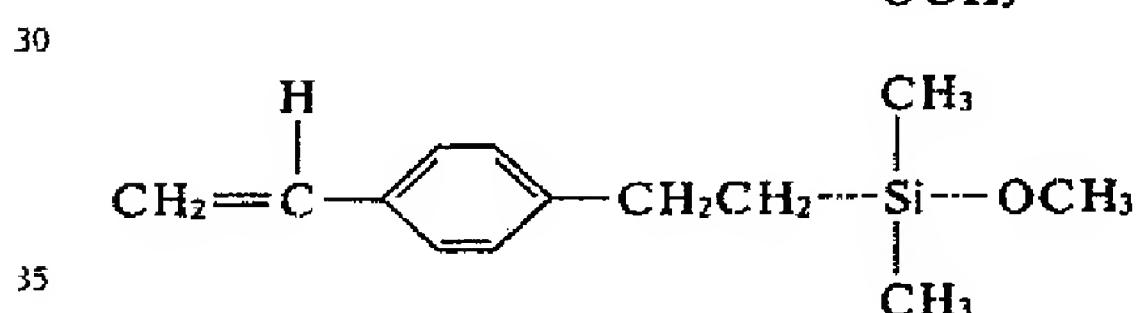
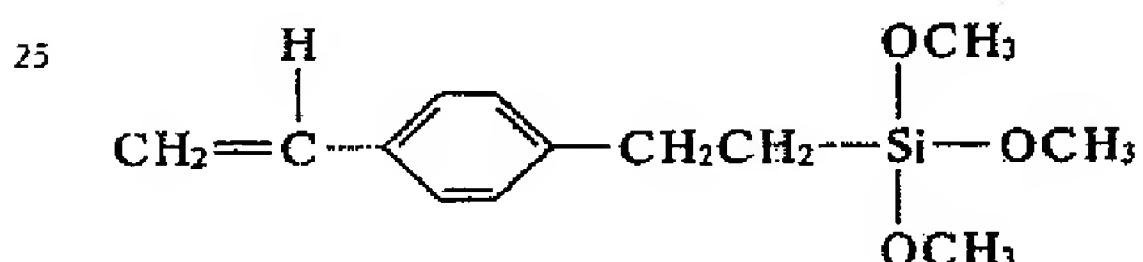
37 16 417



15     usw.  
Beispiele von Verbindungen der Formel (I), worin



ist, sind:

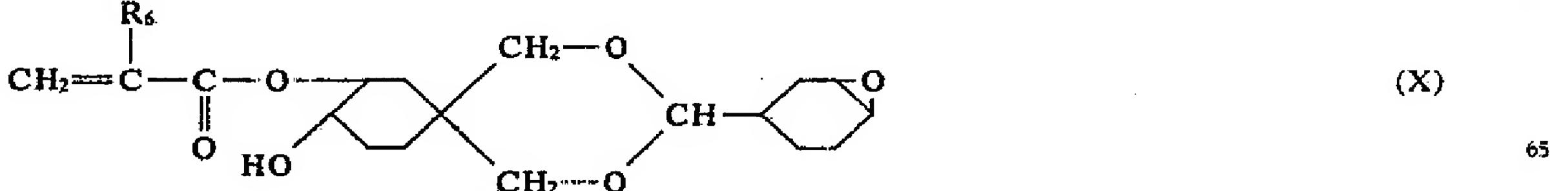
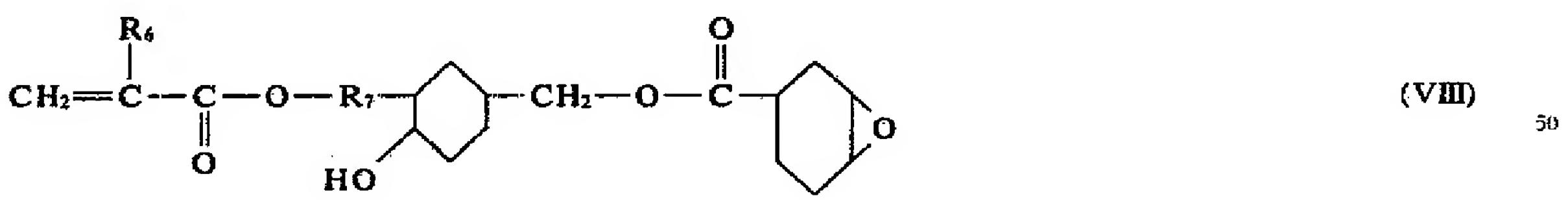
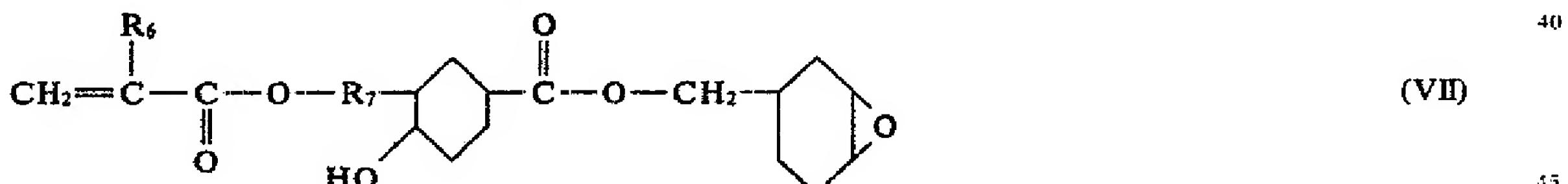
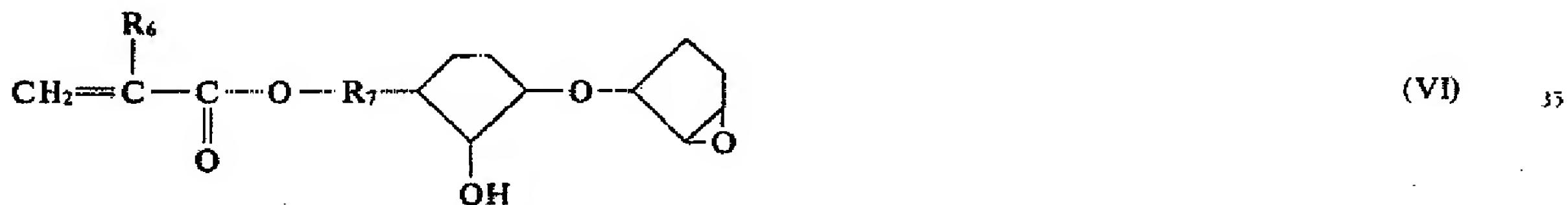


60     usw.  
Das oxiranhaltige Vinylmonomer kann eines der verschiedenen Vinylmonomeren mit Oxiran im Molekül sein.  
Besonders bevorzugt im Hinblick auf Aushärtbarkeit usw. werden Vinylmonomere verwendet, die alicyclisches Oxiran enthalten. Genauer ausgedrückt ist die Oxirangruppe hochreaktionsfähig, wenn sei einer ringöff-

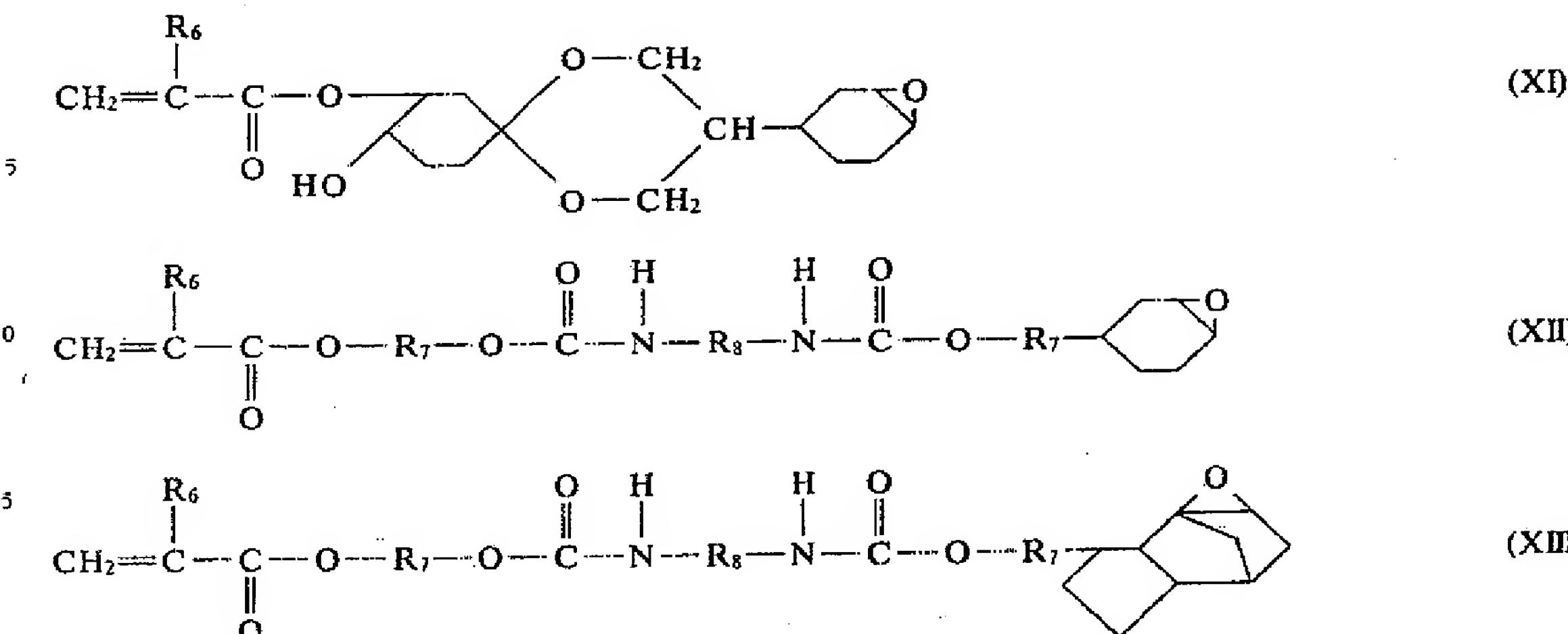
# 37 16 417

nenden Polymerisation unterworfen wird; dadurch erlaubt die Verwendung von Vinylmonomeren, die diese Gruppe enthalten, eine schnelle Aushärtung und liefert einen ausgehärteten Überzug mit verbesserten Eigenschaften.

Stärker bevorzugt werden Acryl- oder Methacrylsäureester, die alicyclics Oxiran enthalten, z. B. die durch die folgenden Formeln (II) bis (XIII) dargestellten Verbindungen.

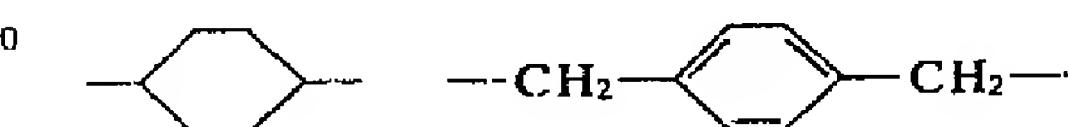


37 16 417



worin R<sub>6</sub> ein Wasserstoffatom oder Methyl ist, R<sub>7</sub> eine zweiwertige aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, und R<sub>8</sub> eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist.

Beispiele von zweiwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, dargestellt durch R<sub>2</sub> in den obigen Formeln, sind gerad- oder verzweigtkettige Alkylengruppen, wie Methylen, Ethylen, Propylen, Tetramethylen, Ethylethylen, Pentamethylen, Hexamethylen usw. Beispiele von zweiwertigen Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, dargestellt durch R<sub>8</sub>, sind Methylen, Ethylen, Propylen, Tetramethylen, Ethylethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Polymethylen, Phenylen,



Beispiele typischer Vinylmonomerer mit einer anderen Oxirangruppe als solche des alicyclischen Typs umfassen die Verbindung der folgenden Formel (XIV).



worin R<sub>5</sub> und R<sub>7</sub> wie oben definiert sind.

Das als Harzkomponente in der erfundungsgemäßen Zusammensetzung zu verwendende Copolymer umfaßt die Verbindung der Formel (I), d. h. ein alkoxydisilanhaltiges Vinylmonomer (im folgenden als "Monomer A" bezeichnet) und das oxiranhaltige Vinylmonomer (im folgenden als "Monomer B" bezeichnet) als monomere Komponenten. Somit besteht das Copolymer im wesentlichen aus dem Monomer A und dem Monomer B. Monomer A und Monomer B werden gewöhnlich im A : B Gewichtsverhältnis von etwa 1 : 0,02 bis 10 000 verwendet. Wenn der Anteil von B größer als dieser Bereich ist, besteht die Tendenz einer geringeren Aushärtbarkeit, während bei einem Anteil von B, der kleiner als dieser Bereich ist, die Zusammensetzung während der Aushärtung zum Schrumpfen neigt, was ein ausgehärtetes Produkt mit beeinträchtigten und daher unerwünschten Eigenschaften ergibt. Das A : B Gewichtsverhältnis beträgt vorzugsweise etwa 1 : 0,1 bis 1000 und insbesondere etwa 1 : 0,25 bis 100.

Nach Bedarf sind andere  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte Monomere als die Monomeren A und B in Kombination mit diesen wesentlichen Monomeren zur Herstellung des Copolymers verwendbar. Um den beabsichtigten Vorteil der vorliegenden Erfindung zu gewährleisten, ist es in diesem Fall wünschenswert, diese  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Monomeren in einer Menge bis zu etwa 99 Gew.-%, vorzugsweise bis zu etwa 97 Gew.-%, bezogen auf die kombinierte Menge aller Monomeren, zu verwenden.

Das Copolymer kann durch ein übliches Verfahren unter üblichen Bedingungen hergestellt werden und ist vorzugsweise von einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von etwa 3000 bis 100 000.

Das als wahlweise monomere Komponente für das Copolymer zu verwendende  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte Monomer kann aus einer großen Vielzahl derartiger Monomeren entsprechend den gewünschten Eigenschaften der zu erhaltenden Zusammensetzung ausgewählt werden. Typische Beispiele solcher ungesättigten Monomeren sind wie folgt.

(a) Acryl- oder Methacrylsäureestern einschließlich C<sub>1</sub>–C<sub>18</sub>-Alkylestern der Acryl- oder Methacrylsäure, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, Butylacrylat, Hexylacrylat, Octylacrylat, Lau-

# 37 16 417

rylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Butylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Octylmethacrylat und Laurylmethacrylat; C<sub>2</sub>—C<sub>18</sub>-Alkoxyalkylestern der Acryl- oder Methacrylsäure, wie Methoxybutylacrylat, Methoxybutylmethacrylat, Methoxyethylacrylat, Methoxyethylmethacrylat, Ethoxybutylacrylat und Ethoxybutylmethacrylat; C<sub>2</sub>—C<sub>8</sub>-Alkenylestern der Acryl- oder Methacrylsäure, wie Allylacrylat und Allylmethacrylat; C<sub>2</sub>—C<sub>8</sub>-Hydroxyalkylestern der Acryl- oder Methacrylsäure, wie Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat und Hydroxypropylmethacrylat; und C<sub>3</sub>—C<sub>18</sub>-Alkenyloxyalkylestern der Acryl- oder Methacrylsäure, wie Allyloxyethylacrylat und Allyloxyethylmethacrylat.

(b) Vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinyltoluol und p-Chlorstyrol.

(c) Polyolefinverbindungen, wie Butadien, Isopren und Chloropren.

(d) Andere, einschließlich Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylisopropenylketon, Vinylacetat, "Veova 10" (Shell Corp.), Vinylpropionat, Vinylpivalat usw.

Die aushärtbare Zusammensetzung der Erfindung umfaßt das Copolymer aus Monomer A und Monomer B und eine Aluminiumchelatverbindung und/oder eine spezifische Zirkoniumchelatverbindung, die als vernetzende Aushärtungsmittel dienen und mit dem Copolymer gemischt werden.

Die erfindungsgemäß als vernetzende Aushärtungsmittel geeigneten Aluminiumchelatverbindungen sind bereits bekannt, und geeignete Verbindungen erhält man durch Behandlung von Organoaluminiumverbindungen mit einem Chelatisierungsmittel. Beispiele geeigneter Organoaluminiumverbindungen werden durch die Formel



dargestellt, worin mindestens einer der Substituenten R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> und R<sub>11</sub> Alkoxy mit 1 bis 13 Kohlenstoffatomen (wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, sek-Butoxy, t-butoxy, n-Pentoxy, Isoamyloxy, n-Hexyloxy, n-Heptyloxy oder n-Octyloxy) oder Alkoxyalkoxy mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie Methoxymethoxy, Methoxyethoxy, Ethoxybutoxy oder Butoxypentoxy) ist, und der Rest Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek-Butyl, t-Butyl oder Amyl), Aryl (wie Phenyl oder Toluyl), Alkenyl (wie Vinyl oder Allyl) oder mercapto- oder aminosubstituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (wie  $\gamma$ -Mercaptopropyl, Aminoethyl, Aminopropyl oder Aminobutyl) ist. Besondere Beispiele derartiger Verbindungen sind Aluminiumisopropylat, Aluminium-sek-butylat und Aluminium-t-butylat.

Beispiele geeigneter Chelatisierungsmittel, die mit dera tigen Organoaluminiumverbindungen umgesetzt werden sollen, sind niedrige Alkanolamine (wie Triethanolamin, Diethanolamin und Diethylaminoethanol), Acetessigsäureester (wie Methylacetooacetat und Ethylacetooacetat), Diketonalkohole (wie Diacetonalkohol), Diketone (wie Acetylacetone), Glykole (wie Ethylenglykol und Octylenglykol), Hydroxycarbonsäuren (wie Milchsäure und Weinsäure), Dicarbonsäuren oder Ester derselben (wie Maleinsäure oder Ethylmaleat), Salicylsäure, Brenzkechin, Pyrogallol usw. Von diesem Verbindungen sind niedrige Alkanolamine, Hydroxycarbonsäuren und Diketone wünschenswert.

Beispiele der erfindungsgemäß mit Vorteil zu verwendenden Aluminiumchelatverbindungen sind Ethylacetooacetataluminiumdiisopropylat, Aluminium-tris(ethylacetooacetat), Trifluoracetylacetatoaluminium, Trishexafluoracetylacetatoaluminium, Trisethylacetooacetataluminium, Tris(n-propylacetooacetato)aluminium, Tris(isopropylacetooacetato)aluminium, Tris(n-butylacetooacetato)aluminium, Trissalicylaldehydatoaluminium, Isopropoxybisethylacetooacetatoaluminium, 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptadionatoaluminium, Tris(2-ethoxycarbonylphenolat)aluminium, Diisopropoxyethylacetooacetatoaluminium, Tris(acetylacetooacetato)aluminium, Tris(ethylacetooacetato)aluminium, Tris(salicylaldehydato)aluminium, Ethylacetooacetatoaluminiumdiisopropylat, Monoacetylacetooacetato-bis(ethylacetooacetato)aluminium, Tris(isopropyl)aluminium, Tris(sek-butyl)aluminium, Mono-sek-butoxyaluminiumdiisopropylat usw. Diese Verbindungen können teilweise kondensiert sein.

Erfindungsgemäß kann ein weiteres vernetzendes Aushärtungsmittel verwendet werden, das eine Zirkoniumchelatverbindung ist, die weder Hydroxyl noch Alkoxy, die direkt an Zirkon, d. h. das Zirkoniumatom im Molekül, gebunden sind, enthält. Die Verwendung dieser Zirkoniumchelatverbindung führt zu einer stark verlängerten Topfzeit, macht die Zusammensetzung mit erheblich verbesserter Wirksamkeit verwendbar und verleiht dem ausgehärteten erhaltenen Produkt eine verbesserte chemische Beständigkeit. Die Anwesenheit einer Zirkoniumchelatverbindung mit direkt an Zirkonium gebundenem Hydroxyl oder Alkoxy läßt dagegen die Aushärtungsreaktion des Copolymers mit zu hoher Geschwindigkeit erfolgen, führt zu einer verkürzten Topfzeit und einer verminderter Verarbeitungswirksamkeit und ist daher unerwünscht. Als weiteres unerwünschtes Ergebnis neigt der Überzug der Zusammensetzung dann dazu, eine weniger glatte Oberfläche zu zeigen.

Derartige erfindungsgemäß geeignete Zirkoniumchelatverbindungen sind bereits bekannt, und geeignete derselben erhält man durch Behandlung von Organozirkoniumverbindungen mit einem Chelatisierungsmittel. Beispiele geeigneter Organozirkoniumverbindungen werden durch die Formel



dargestellt, worin mindestens zwei der Substituenten R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub> und R<sub>15</sub> jeweils Alkoxy mit 1 bis 13 Kohlen-

stoffatomen (wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, sek-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, Isoamyoxy, n-Hexyloxy, n-Heptyloxy oder n-Octyloxy) oder Alkoxyalkoxy mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie Methoxymethoxy, Methoxyethoxy, Ethoxybutoxy oder Butoxypentox) bedeuten, wobei der Rest Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek-Butyl, t-Butyl oder Amyl), Aryl (wie Phenyl oder Toluyl), Alkenyl (wie Vinyl oder Allyl) oder mercapto- oder aminosubstituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (wie  $\gamma$ -Mercaptopropyl, Aminoethyl, Aminopropyl oder Aminobutyl) ist. Besondere Beispiele solcher Verbindungen sind Tetramethylzirkonat, Tetraethylzirkonat, Tetraisopropylzirkonat, Tetra-n-Butylzirkonat, Tetraisobutylzirkonat, Tetra-t-butylzirkonat usw.

Das mit diesen Organozirkoniumverbindungen umzusetzende Chelatisierungsmittel kann irgendeines der oben zur Herstellung von Aluminiumchelatverbindungen genannten Mittel sein.

Beispiele von Zirkoniumchelatverbindungen, die erfahrungsgemäß mit Vorteil zu verwenden sind, sind Tetrakis(oxalsäure)zirkonium, Tetrakis(acetylacetone)zirkonium, Tetrakis-(n-propylacetoacetato)zirkonium, Tetrakis(ethylacetoacetato)zirkonium, Tetrakis(salicylaldehydato)zirkonium usw. Diese Verbindungen können teilweise kondensiert sein.

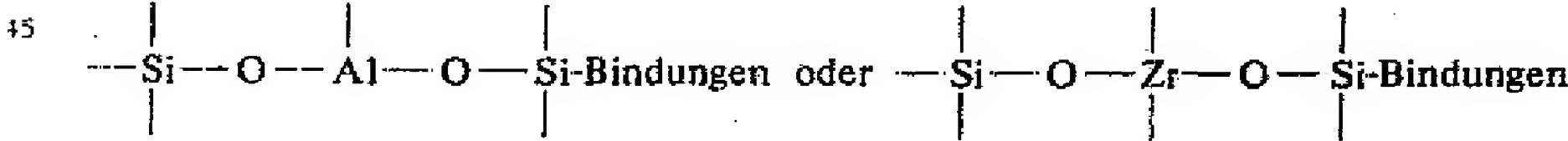
Erfahrungsgemäß wird eine der Aluminiumchelat- und Zirkoniumchelatverbindungen der oben genannten Art als vernetzendes Aushärtungsmittel verwendet, oder mindestens zwei derselben sind in Kombination verwendbar. Zweckmäßig wird das vernetzende Aushärtungsmittel in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 30 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile des Copolymers verwendet. Ist die Menge geringer, besteht die Tendenz zu einer verminderten Aushärtbarkeit, während größere Mengen oberhalb des Bereiches unerwünscht sind, weil das Mittel dann im ausgehärteten Produkt verbleibt, was zu einer verminderten Beständigkeit gegen Wasser führt. Die Menge beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-Teile, insbesondere 1 bis 5 Gew.-Teile.

Nach Bedarf können Streckpigmente, Färbeplamente, Farbstoffe usw. in die erfahrungsgemäß aushärtbare Zusammensetzung einverlebt werden. Andere, ebenfalls in die erfahrungsgemäß Zusammensetzung einverlebbare Verbindungen umfassen monofunktionelle oder polyfunktionelle Epoxyverbindungen, niedermolekulare Silanverbindungen, wie Triphenylmethoxysilan und Diphenyldimethoxysilan, Siliconharze mit einer üblichen Alkoxyisilangruppe und andere Harze.

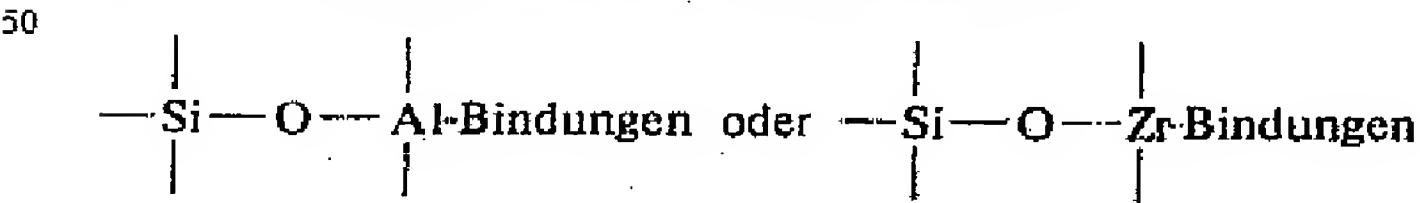
Die erfahrungsgemäß aushärtbare Zusammensetzung ist z. B. mit Vorteil als Überzugszusammensetzung, Klebstoffmasse, Tinte (Druckfarbe) usw. verwendbar.

Die vorliegende Zusammensetzung kann leicht durch Vernetzen bei niedriger Temperatur bis zu 100°C in Anwesenheit von Wasser ausgehärtet werden. Genauer gesagt, die erfahrungsgemäß Zusammensetzung kann gewöhnlich in etwa 8 h bis etwa 7 d ohne Erhitzen föllig ausgehärtet werden, wenn sie mit eingemischtem Wasser aufgebracht wird oder wenn die Zusammensetzung einfach nach Aufbringung der Luft ausgesetzt wird. Durch Erhitzen auf 40 bis 100°C kann die Zusammensetzung weiter in etwa 5 min bis etwa 3 h vollständig ausgehärtet werden. Die zur Aushärtung erforderliche Wassermenge ist so gering, daß die Feuchtigkeit der Luft die Zusammensetzung in befriedigender Weise aushärtet. Die gemeinsam mit der Zusammensetzung vor der Aufbringung verwendete Wassermenge beträgt gewöhnlich etwa 0,1 bis etwa 1 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, wodurch diese völlig ausgehärtet werden kann.

Der Grund, warum die erfahrungsgemäß Zusammensetzung bei niedriger Temperatur in Anwesenheit einer geringen Wassermenge leicht aushärtet, ist vermutlich wie folgt. In der ersten Stufe hydrolysieren die vom Monomer A abgeleiteten Alkoxygruppen in Anwesenheit von Wasser sowie in Anwesenheit der Aluminiumchelat- und/oder Zirkoniumchelatverbindung, die als Katalysator(en) zur Bildung von Silanolgruppen wirken. In der zweiten Stufe unterliegen einige Silanolgruppen einer Dehydratisierungskondensation zur Vernetzung oder reagieren mit der Aluminiumchelatverbindung oder der Zirkoniumchelatverbindung unter Bildung von



zur Vernetzung. In der dritten Stufe koordinieren



andere Silanolgruppen unter Polarisierung derselben, die veranlassen, daß die Oxirngruppen aus Monomer B einer ringöffnenden Polymerisation unterliegen und die Vernetzung bewirken.

Die übliche Zusammensetzung der beschriebenen Art wird nur durch die zweite Stufe der Vernetzung ausgehärtet, während mit der erfahrungsgemäß Zusammensetzung unter Einverleibung von Monomer B die zweite und dritte Stufe der Reaktion gleichzeitig in kettenreaktionsartiger Weise verlaufen, um die Zusammensetzung durch Vernetzung auszuhärten. Es wird angenommen, daß die vorliegende Zusammensetzung daher in günstiger Weise bei niedriger Temperatur in Anwesenheit einer geringen Wassermenge ausgehärtet werden kann.

Erfahrungsgemäß umfaßt das als Harzkomponente der aushärbaren Zusammensetzung dienende Polymer das Monomer A und das Monomer B als dessen wesentliche Komponenten. Dies führt zu den folgenden bemerkenswerten Vorteilen.

- (1) Die Zusammensetzung kann durch Vernetzung bei niedriger Temperatur bis zu 100°C in Anwesenheit einer sehr geringen Wassermenge, z. B. der Feuchtigkeit in der Luft, ausgehärtet werden.

# 37 16 417

(2) Die Vernetzung durch die oben genannte Kondensationsreaktion erfolgt gleichzeitig mit der ringöffnenden Polymerisation, was zum vermindernten Unterschied im Aushärtungsgrad zwischen der Oberfläche der aufgebrachten Zusammensetzung und deren Innerem führt und eine Schrumpfung vermeidet.

(3) Da die Zusammensetzung mit geringeren Mengen an Alkohol und ähnlichen Nebenprodukten ausgehärtet werden kann, zeigt das ausgehärtete Produkt ausgezeichnete Eigenschaften, insbesondere Beständigkeit gegen Wasser, Wetter, Schlag und Kontamination, sowie Doppelüberziehbarkeit, Biegsamkeit usw.

(4) Die Zusammensetzung hat eine hohe Lagerbeständigkeit und bleibt in Abwesenheit von Wasser mindestens 1 Jahr stabil.

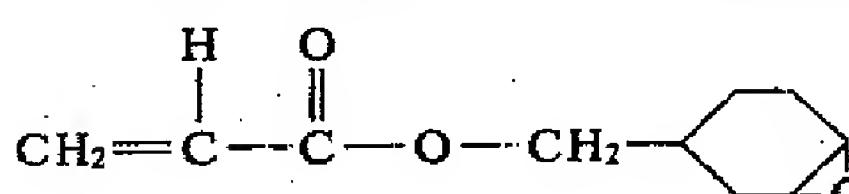
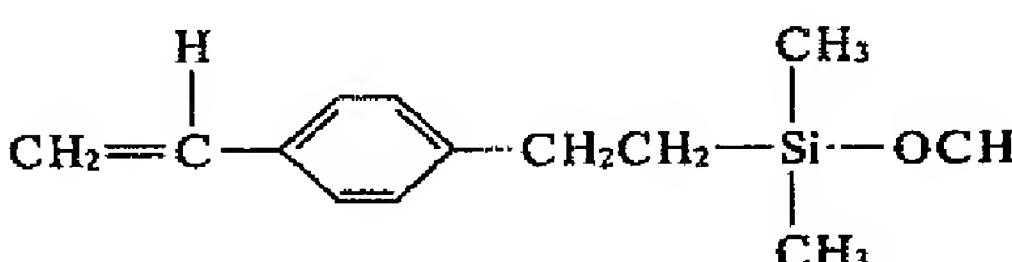
(5) Die Anwesenheit der spezifizierten Zirkoniumchelatverbindung als vernetzendes Aushärtungsmittel verleiht der Zusammensetzung eine erheblich verlängerte Topfzeit und bessere chemische Beständigkeit und macht sie mit verbesserter Wirksamkeit anwendbar.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele im Einzelnen beschrieben.

## Beispiele

### Beispiel 1

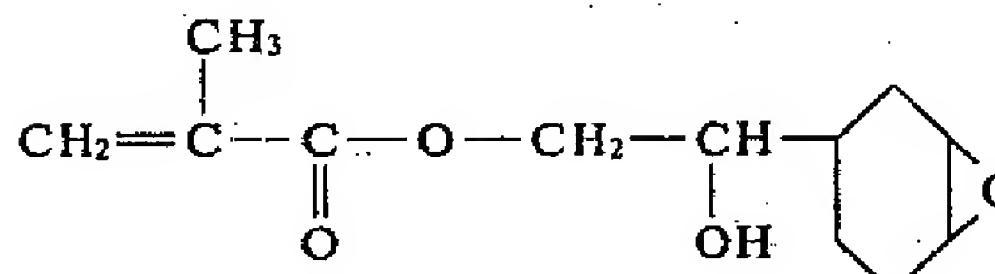
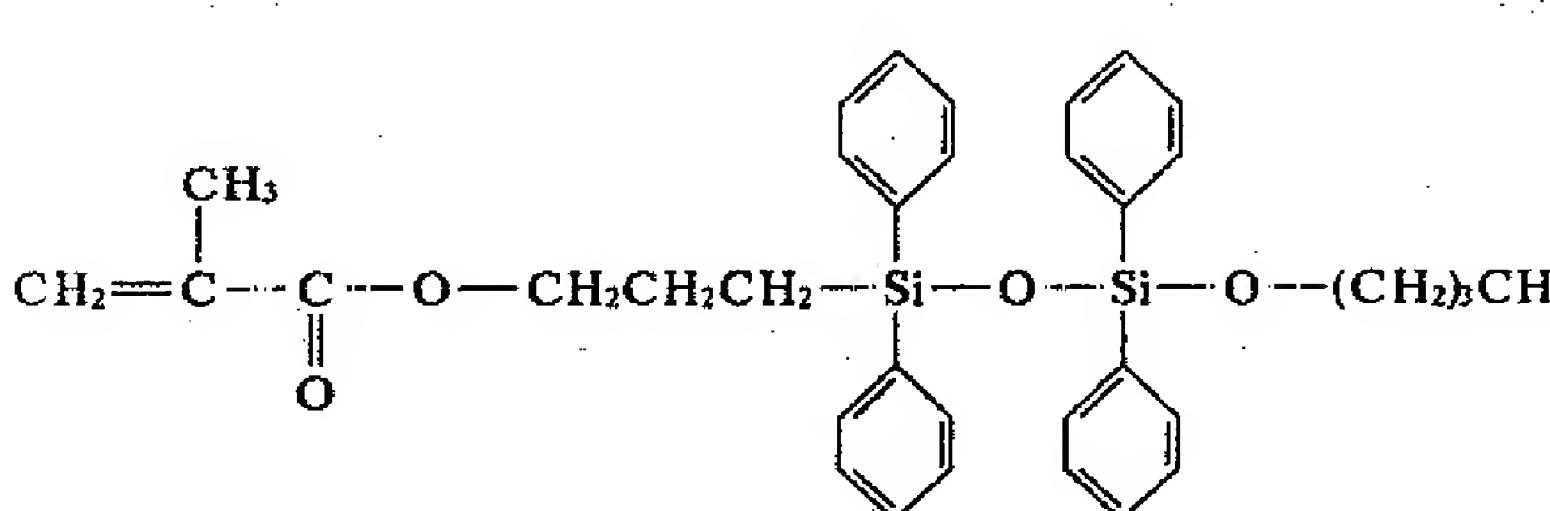
Ein Vinylcopolymer wurde mit der folgenden monomeren Zusammensetzung hergestellt:

	50,2 Gew.-%
n-Butyl-methacrylat	30,5 Gew.-%
	19,3 Gew.-%

Die Viskosität einer 50-gew.-%igen Toluollösung des Copolymers betrug nach Messung mittels Gardner-Viskometer = H. Das GPC Molekulargewicht des Copolymers zeigte einen Spitzenwert von 15 000. 2 g Tris(n-propylacetato)-aluminium wurden mit 100 g der 50-gew.-%igen Toluollösung gemischt und ergaben eine erfindungsgemäße aushärtbare Zusammensetzung.

### Beispiel 2

Ein Vinylcopolymer wurde mit der folgenden monomeren Zusammensetzung hergestellt:

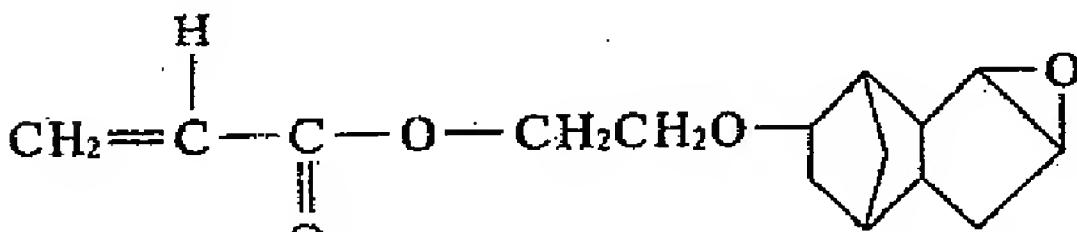
	90 Gew.-%
	10 Gew.-%

Die Viskosität einer 70-gew.-%igen Isobutylacetatlösung des Copolymers betrug nach Messung mittels Gardner-Viskometer = Z. Das GPC Molekulargewicht des Copolymers zeigte einen Spitzenwert bei 5000. 20 g Tris(salicylaldehydato)aluminium wurden mit 100 g der 70-gew.-%igen Isobutylacetatlösung gemischt und ergaben eine erfindungsgemäße aushärtbare Zusammensetzung.

# 37 16 417

## Beispiel 3

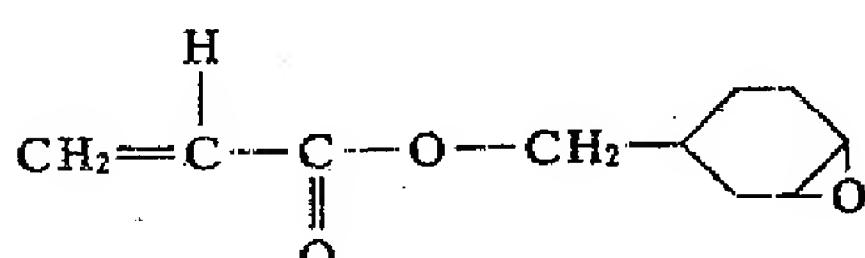
Ein Vinylcopolymer wurde mit der folgenden monomeren Zusammensetzung hergestellt:

5		40 Gew.-%
10	$\gamma$ -Acryloxypropylphenylmethylmethoxysilan Styrol	5 Gew.-% 55 Gew.-%

Die Gardner-Viskosität einer 50-gew.-%igen Toluoliösung des Copolymers betrug = W. Das GPC Spitzengewicht des Copolymers betrug 25 000. 1 g Tris(ethylacetato)aluminium wurde mit 100 g der 50-gew.-%igen Toluollösung gemischt und ergab eine erfundungsgemäße Zusammensetzung.

## Beispiel 4

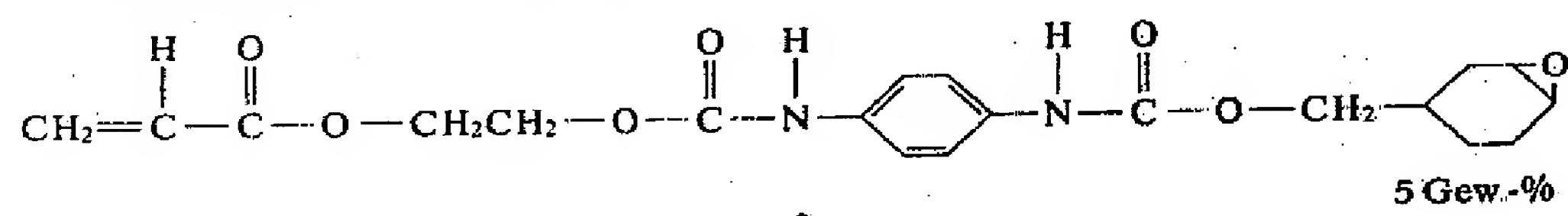
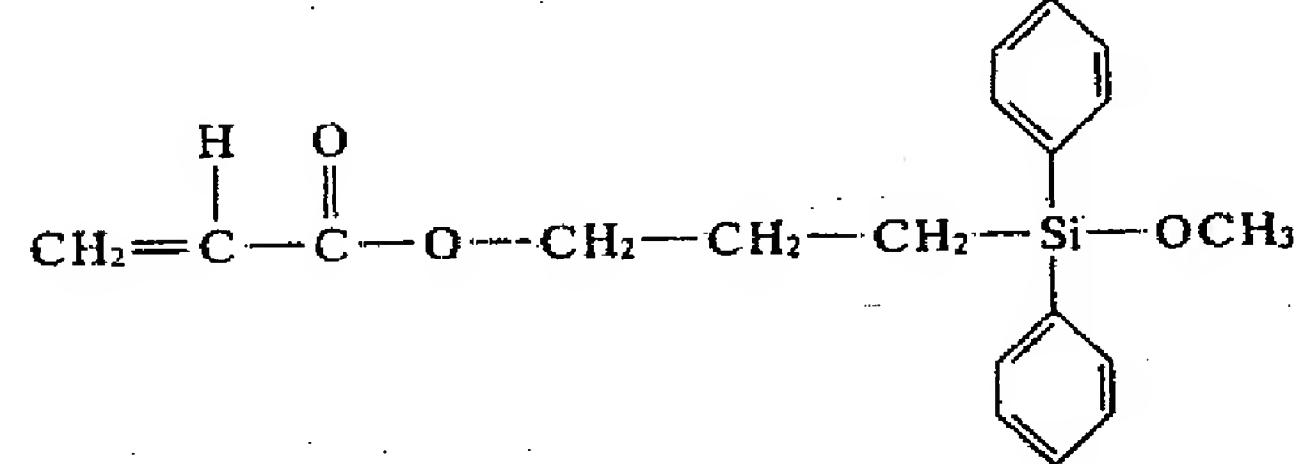
Ein Vinylcopolymer wurde mit der folgenden monomeren Zusammensetzung hergestellt:

20		15 Gew.-%
25	$\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan Methyl-acrylat	50 Gew.-% 35 Gew.-%

Die Gardner-Viskosität einer 50-gew.-%igen Toluollösung des Copolymers betrug = X. Das GPC Spitzengewicht desselben lag bei 40 000. 10 g Tris(acetylacetonato)aluminium wurden mit 100 g der 50-gew.-%igen Toluollösung gemischt und ergaben eine erfundungsgemäße Zusammensetzung.

## Beispiel 5

Ein Vinylcopolymer wurde mit der folgenden monomeren Zusammensetzung hergestellt:

30		5 Gew.-%
35		1 Gew.-%
40	Methyl-methacrylat	94 Gew.-%

Die Gardner-Viskosität einer 50-gew.-%igen Toluol : Butanol (1 : 1)-Lösung des Copolymers betrug = S, das GPC Spitzengewicht desselben betrug 28 000. 50 g Titandioxid vom Rutiltyp wurden mit 100 g der 50-gew.-%igen Toluol : Butanol-Lösung gemischt und gründlich darin dispergiert. 1 g Tris(acetylacetonato)aluminium wurde mit der Dispersion gemischt und ergab eine erfundungsgemäße Zusammensetzung.

## Beispiel 6

Ein Vinylcopolymer wurde mit der folgenden monomeren Zusammensetzung hergestellt:

45	Oxydicyclopentenylacrylat	20,5 Gew.-%
50	Styrol	40,5 Gew.-%
55	n-Butylacrylat	29,0 Gew.-%

# 37 16 417

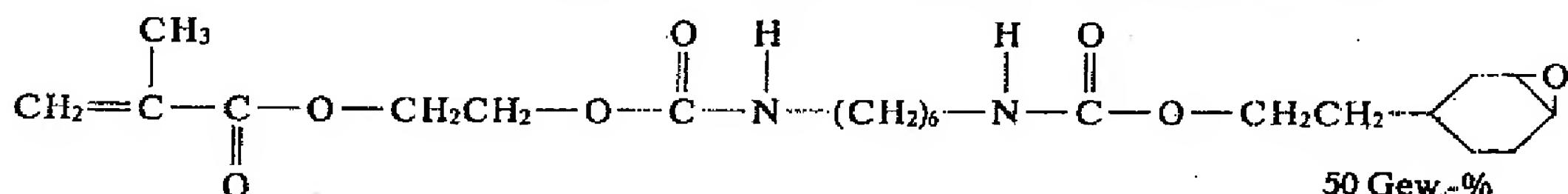
$\gamma$ -Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan

10,0 Gew.-%

Die Viskosität einer 50-gew.-%igen Lösung des Copolymers betrug nach Messung mittels Gardner Viskometer = X. Das GPC Molekulargewicht des Copolymers zeigte einen Spitzenwert bei 35 000. 10 g Tris(ethylacetato)aluminium wurden mit 100 g der 50-gew.-%igen Toluollösung gemischt und ergaben eine erfundungsgemäße Zusammensetzung.

## Beispiel 7

Ein Vinylcopolymer wurde mit der folgenden monomeren Zusammensetzung hergestellt:



Methyl-methacrylat

40 Gew.-%

$\gamma$ -Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan

10 Gew.-%

Die Viskosität einer 50-gew.-%igen Toluollösung des Copolymers betrug nach Messung mittels Gardner-Viskometer = Z<sub>2</sub>. Das GPC Molekulargewicht des Copolymers zeigte einen Spitzenwert bei 8800. Eine 0,5-g-Menge von Tris(salicylaldehydato)-aluminium wurde mit 100 g der 50-gew.-%igen Toluollösung gemischt und ergab eine erfundungsgemäße Zusammensetzung.

## Beispiel 8

Ein Vinylcopolymer wurde mit der folgenden monomeren Zusammensetzung hergestellt:

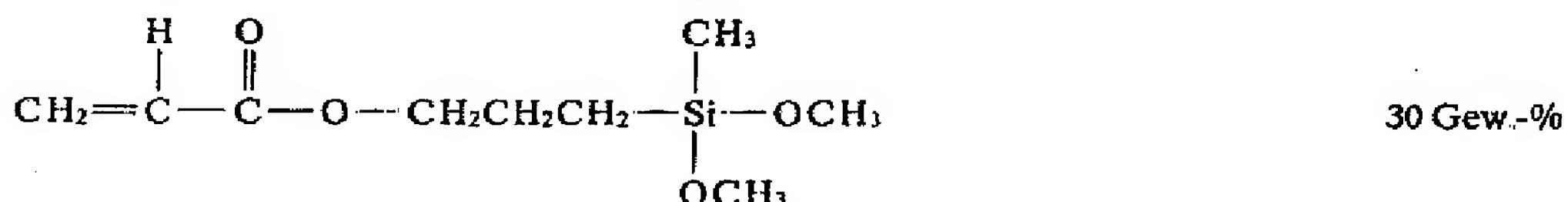


Methyl-methacrylat

20 Gew.-%

Ethyl-acrylat

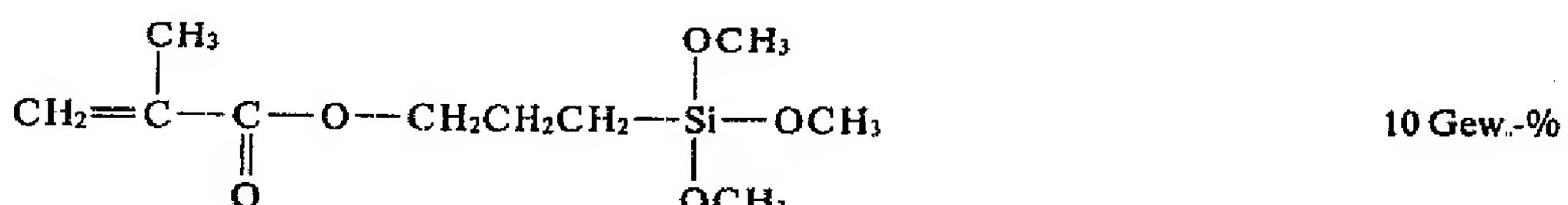
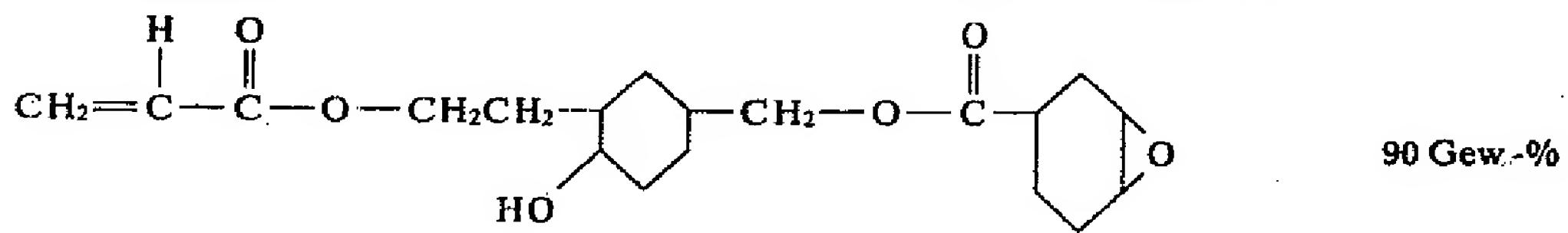
20 Gew.-%



Die Viskosität einer 50-gew.-%igen Toluollösung des Copolymers betrug nach Messung mittels Gardner-Viskometer = TU. Das GPC Molekulargewicht des Copolymers zeigte einen Spitzenwert bei 12 000. 1 g Tris(ethylacetato)aluminium wurde mit 100 g der 50-gew.-%igen Toluollösung gemischt und ergab eine erfundungsgemäße Zusammensetzung.

## Beispiel 9

Ein Vinylcopolymer wurde mit der folgenden monomeren Zusammensetzung hergestellt:



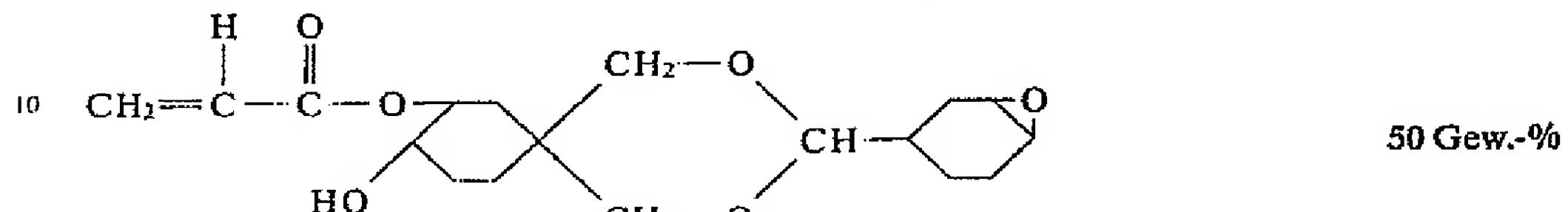
Die Viskosität einer 50-gew.-%igen Toluollösung des Copolymers betrug nach Messung mittels Gardner-Viskometer = Z<sub>2</sub>. Das GPC Molekulargewicht des Copolymers zeigte einen Spitzenwert bei 20 000. 10 g Tris(ace-

37 16 417

tylacetonato)aluminium wurden mit 100 g der 50-gew.-%igen Toluollösung gemischt und ergaben eine erfundungsgemäße Zusammensetzung.

### Beispiel 10

5 Ein Vinylcopolymer wurde mit der folgenden monomeren Zusammensetzung hergestellt:



15	Methyl-methacrylat	40 Gew.-%
20	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{O} \\   & \parallel \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 & \text{---Si---OC}_2\text{H}_5 \\ &   \\ & \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	10 Gew.-%

Die Viskosität einer 50-gew.-%igen Toluollösung des Copolymers laut Messung mittels Gardner-Viskometer war = W. Das GPC Molekulargewicht des Copolymers zeigte einen Spitzenwert bei 10 000. 1 g Tris(acetylacetato)aluminium wurde mit 100 g der 50-gew.-%igen Toluollösung gemischt und ergab eine erfindungsgemäße Zusammensetzung.

### Beispiel 11

30 Gemäß Beispiel 1 wurde eine erfindungsgemäße härtbare Zusammensetzung hergestellt mit der Ausnahme, daß anstelle von Tris(n-propylacetato)aluminium Tetrakis(n-propylacetato)zirkonium in derselben Menge wie die Aluminiumverbindung verwendet wurde.

### Beispiel 12

35 Gemäß Beispiel 2 wurde eine erfindungsgemäße härtbare Zusammensetzung hergestellt mit der Ausnahme, daß anstelle von Tris(salicylaldehydato)aluminium Tetrakis(salicylaldehydato)zirkonium in derselben Menge wie die Aluminiumsalzabbindung verwandt wurde.

### Beispiel 13

Gemäß Beispiel 3 wurde eine erfundungsgemäße härtbare Zusammensetzung hergestellt mit der Ausnahme, daß anstelle von Tris(ethylacetoacetato)aluminium Tetrakis(ethylacetoacetato)zirkonium in derselben Menge wie die Aluminiumverbindung verwendet wurde.

### Beispiel 14

Gemäß Beispiel 4 wurde eine erfundungsgemäße härtbare Zusammensetzung hergestellt mit der Ausnahme,  
daß anstelle von Tris(acetylacetonato)aluminium Tetrakis(acetylaceton)-zirkonium in derselben Menge wie die  
Aluminiumverbindung verwendet wurde.

### Beispiel 15

Gemäß Beispiel 5 wurde eine erfundungsgemäße härtbare Zusammensetzung hergestellt mit der Ausnahme,  
daß anstelle von Tris(acetylacetonato)aluminium Tetrakis(acetylaceton)-zirkonium in derselben Menge wie die  
Aluminiumverbindung verwendet wurde.

### Beispiel f6

60 Gemäß Beispiel 6 wurde eine erfindungsgemäße härtbare Zusammensetzung hergestellt mit der Ausnahme, daß anstelle von Tris(ethylacetonato)aluminium Tetrakis(ethylacetonato)-zirkonium in derselben Menge wie die Aluminiumverbindung verwendet wurde.

## Beispiel 17

Gemäß Beispiel 7 wurde eine erfundungsgemäße härtbare Zusammensetzung hergestellt mit der Ausnahme, daß anstelle von Tris(salicylaldehydato)aluminium Tetrakis(salicylaldehydato)zirkonium in derselben Menge wie die Aluminiumverbindung verwendet wurde

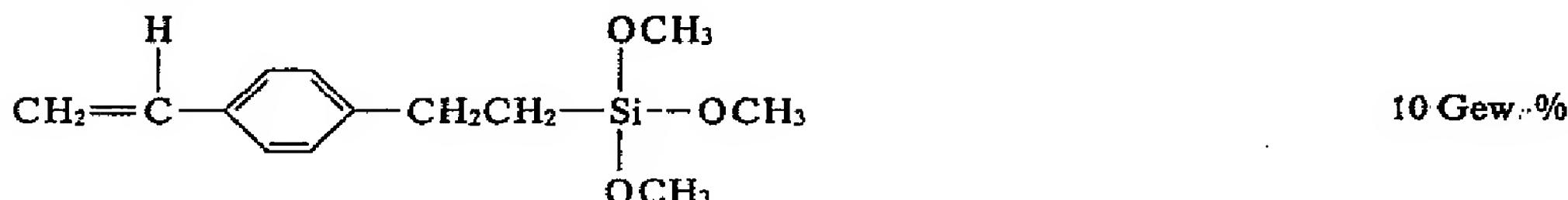
# 37 16 417

## Beispiel 18

Ein Vinylcopolymer wurde mit der folgenden monomeren Zusammensetzung hergestellt:



Ethyl-acrylat 50 Gew.-% 10



15

Die Viskosität einer 50-gew.-%igen Toluollösung des Copolymers betrug laut Messung mittels Gardner-Viskometer =  $V$ . Das GPC Molekulargewicht zeigte einen Spitzenwert bei 15 000. 3 g Tetrakis(acetylacetato)zirkonium wurden mit 100 g der 50-gew.-%igen Toluollösung gemischt und ergaben eine erfindungsgemäße Zusammensetzung.

20

## Vergleichsbeispiel A

Ein Vinylcopolymer wurde mit der folgenden monomeren Zusammensetzung hergestellt:

25



30

Die Viskosität einer 50-gew.-%igen Toluollösung des Copolymers laut Messung mittels Gardner-Viskometer war =  $N$ . Das GPC Molekulargewicht zeigte einen Spitzenwert bei 28 000. 3 g Tris(acetylaceton)aluminium wurden mit 100 g der 50-gew.-%igen Toluollösung gemischt und ergaben eine härtbare Vergleichszusammensetzung.

35

## Vergleichsbeispiel B

Gemäß Vergleichsbeispiel A wurde eine härtbare Vergleichszusammensetzung hergestellt mit der Ausnahme, daß anstelle von Tris(acetylaceton)aluminium Tetrakis(acetylacetato)zirkonium in derselben Menge wie die Aluminiumverbindung verwendet wurde.

40

## Vergleichsbeispiel C

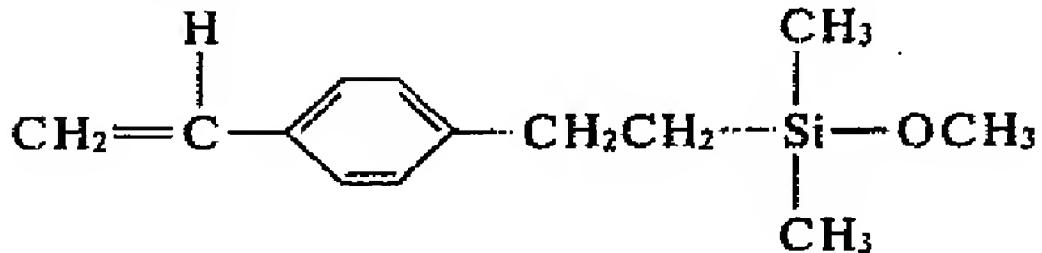
Gemäß Beispiel 8 wurde eine härtbare Vergleichszusammensetzung hergestellt mit der Ausnahme, daß anstelle von Tetrakis(n-propylacetato)zirkonium Monohydroxytris(acetylaceton)zirkonium in derselben Menge wie die erstgenannte Zirkoniumverbindung verwendet wurde.

45

## Vergleichsbeispiel D

Gemäß Beispiel 1 wurde eine Vergleichszusammensetzung hergestellt mit der Ausnahme, daß die Verbindung der folgenden Formel nicht verwendet wurde:

50



55

Es wurden die folgenden Tests durchgeführt:

60

## Tests auf Eigenschaften des Überzugs

65

Jede der Zusammensetzungen von Beispiel 1 bis 18 und Vergleichsbeispiel A bis D wurde auf ein Substrat aufgebracht und unter den in Tabelle 1 aufgeführten Bedingungen zur Bildung eines Überzugs von 100 µm Dicke getrocknet, der dann getestet wurde. Zur Bestimmung der Beständigkeit gegen Wasser oder Wetter wurde ein Überzug von 50 µm Dicke hergestellt.

65

# 37 16 417

## Gelfraktionsverhältnis

Das Substrat war eine Glasplatte. Der trockene Überzug wurde von der Glasplatte entfernt und 6 h unter Verwendung eines Soxhlet-Extraktors bei Rückflußtemperatur einer Extraktion in Aceton unterworfen. Der Rückstand des Überzugs wird in Prozenten angegeben.

## Schlagzähigkeit

Das Substrat war eine weiche Stahlplatte. Unter Verwendung eines DuPont-Schlagtesters wurde ein 500-g-Gewicht auf die überzogene Oberfläche der Platte fallen gelassen, um den maximalen Fallabstand (cm) zu bestimmen, der keine Rißbildung oder Abblättern der Überzugs verursachte.

## Wasserbeständigkeit

Das Substrat war eine weiche Stahlplatte. Nach 60-tägigem Eintauchen des Teststückes in warmes Wasser ( $40^{\circ}\text{C}$ ) wurde die Überzugsoberfläche auf Veränderungen oder Abnormalitäten untersucht.

## Witterungsbeständigkeit

Das Substrat war eine Aluminiumplatte. Unter Verwendung eines QUV-Weather-O-meters (mit UV Fluoreszenzlampe, Nr. QFS-40, UV-B, 320 bis 280 nm Wellenlängenbereich; Produkt der Firma The Q. Panel Comp.) wurde der Überzug wiederholten Zyklen unterworfen, die jeweils eine Bestrahlung mit der Lampe bei einer Temperatur von 40 bis  $70^{\circ}\text{C}$  für 15 min beinhalteten, worauf der Überzug 15 min Kondenswassertröpfchen ausgesetzt wurde; die Zyklen dauerten insgesamt 2000 h; danach wurde auf das Ausmaß an Schädigungen bzw. Zersetzung untersucht.

## Doppelüberziehbarkeit

Der Überzug wurde weiterhin mit "Vinydelux" (Überzugsemulsion vom Acrylharztyp; Produkt der Kansai Paint Co., Ltd.) auf eine Dicke von 40  $\mu\text{m}$  überzogen und 2 h bei  $20^{\circ}\text{C}$  getrocknet. Dann wurde der obere Überzug kreuzweise geschnitten und unter Verwendung eines Cellophan-Klebestreifens auf Abplatzbeständigkeit getestet.

## Chemische Beständigkeit

Das Substrat war eine Glasplatte. Das Teststück wurde 7 d in eine 10-%ige wässrige NaOH Lösung ( $20^{\circ}\text{C}$ ) eingetaucht und dann auf Aussehen des Überzugs untersucht.

## Topfzeit

Die Zusammensetzung wurde in einen offenen Behälter gegeben und bei einer Temperatur von  $20^{\circ}\text{C}$  und einer Feuchtigkeit von 70% stehen gelassen, um die Zeitdauer (h) zu messen, bevor die Zusammensetzung viskos wird.

Tabelle 1 zeigt die Testergebnisse.

45

50

55

60

65

# 37 16 417

Tabelle 1

Trockn. Beding.	Temp. (°C)	Beispiel											
		1 80 30 min	2 25 1 Tag	3 100 5 min	4 25 2 Tage	5 100 30 min	6 25 7 Tage	7 40 60 min	8 25 2 Tage	9 25 2 Tage	10 80 60 min	11 40 60 min	12 40 30 min

Zustand der Überzugs-oberfläche	gut	gut											
Gelfaktions-verhältnis	99,8	99,9	98,8	90,8	88,4	95,7	96,5	93,5	94,0	98,5	99,2	99,7	
Schlag-zähigkeit	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<	
Wasser-beständigkeit	gut												
Witterungs-beständigkeit	gut												
Doppelüber-ziehbarkeit	gut												
chem. Bestän-digkeit	gut												
Topfzeit	100<	100<	100<	100<	100<	100<	100<	100<	100<	100<	150<	150<	

Fortsetzung

Trockn. Beding.	Temp. (°C)	Beispiel						Vergleichsbeispiel			
		13 60 60 min	14 40 60 min	15 80 60 min	16 100 5 min	17 25 2 Tage	18 80 60 min	A	B	C	D

Zustand der Überzugs-oberfläche	gut	gut	gut	gut	gut	gut	schrumpfte	schrumpfte	gut				
Gelfaktions-verhältnis	98,4	96,1	95,0	97,3	95,8	98,0	36,1		85,0		99,0		
Schlag-zähigkeit	50<	50<	50<	50<	50<	50<	10>		20		50<		
Wasser-beständigkeit	gut	gut	gut	gut	gut	gut	Anlaufen u. Blasen- bildung	Anlaufen	gut		blieb unausge- härtet		
Witterungs-beständigkeit	gut	gut	gut	gut	gut	gut	Schleier- bildung	gut	gut				
Doppelüber-ziehbarkeit	gut	gut	gut	gut	gut	gut	—	—	—		gut		
chem. Bestän-digkeit	gut	gut	gut	gut	gut	gut	Anlaufen	Anlaufen	gut				
Topfzeit	150<	150<	150<	150<	150<	150<	15	3	1				

**- Leersseite -**